Beiträge zur Oxoniumtheorie der Pyronine und verwandter Farbstoffe.

□

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

OTTO DENGLER

aus **Klinzy** (Russland).

ZÜRICH.

Buchdruckerei Gebr. Leemann & Co.

1910.

Beiträge zur
Oxoniumtheorie der Pyronine und verwandter Farbstoffe.

□

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER UNIVERSITÄT BASEL

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VORGELEGT VON

OTTO DENGLER

aus **Klinzy** (Russland).

ZÜRICH.
Buchdruckerei Gebr. Leemann & Co.
1910.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Nietzki und Dr. F. Fichter.

Basel, den 28. Juni 1909.

Prof. Dr. **A. Hagenbach**, Dekan.

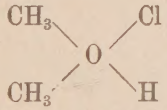
Meinen lieben Eltern
in Dankbarbeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546714_0156

Theoretischer Teil.

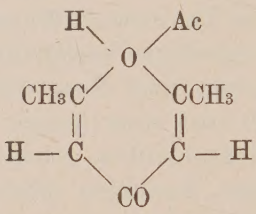
Schon seit langer Zeit sind Beobachtungen gemacht worden, dass nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzte organische Verbindungen wie Fluoresceïn, Orcinphtaleïn,[1]) Aurin, dann Brasileïn, Hämateïn, Körper der Flavongruppe[3]) und viele andere analoge Substanzen, mit Säuren Additionsprodukte geben, ohne dass im allgemeinen bestimmte Ansichten über die Natur dieser Verbindungen ausgesprochen waren. Der erste Versuch, die Existenz derartiger Additionsprodukte auf die Vierwertigkeit des Sauerstoffs zurückzuführen, ist von Friedel[4]) gemacht worden, welcher die Verbindung von Methyläther und Salzsäuregas studierte und derselben, wie auch später Würtz[5]) folgende Formel zuschrieb:



Seit Friedel bis zum Jahre 1899 ist die Hypothese vom vierwertigen Sauerstoff unter andern auch von theoretischer und physikalisch-chemischer Seite diskutiert, resp. deren Annahme befürwortet worden, ohne dass die grosse Mehrzahl der Chemiker ernstlich davon Notiz genommen hätte; und man kann wohl sagen, dass dieselben die Auffassung der Vierwertigkeit des Sauerstoffes eher für unwahrscheinlich als wahrscheinlich gehalten haben. Eine mehr oder weniger

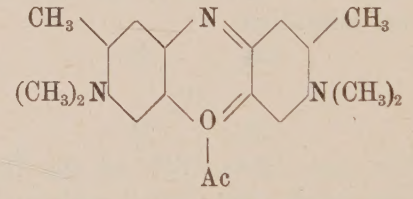
[1]) Ann. 183, 27.
[3]) Ann. 196, 84.
[3]) Perkin Ch. Soc. T. 69, 1439.
[4]) Bull. Soc. Chim. 24, 166, 241.
[5]) Würtz, Atom-Theorie.

gründliche Aenderung der Ansichten erfolgte erst nach der Veröffentlichung von Collie und Tickle [6]) über das Dimethylpyron, welche fanden, dass die von Feist [7]) beobachtete Leichtlöslichkeit dieses Körpers in verdünnten Mineralsäuren, von einer Bildung gut kristallisierter Salze herrührt, von welchen sie eine Anzahl analysiert haben. Sie gaben ihnen folgende Konstitutionsformel:



Die Mitteilung von Collie und Tickle hatte bald darauf Kehrmann [8]) die Veranlassung gegeben, die Farbstoffe der Oxazinreihe vom vierwertigen Sauerstoff abzuleiten.

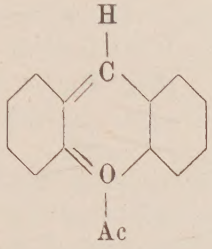
Mit der folgenden Formulierung z. B. des Kapriblaus



ist zum ersten Male die Annahme des, dem quartären Ammoniumstickstoff entsprechenden tertiären Oxoniumsauerstoffs gemacht worden. Derselbe Autor hat bald darauf die Ansicht ausgesprochen, dass auch die Farbstoffe der Pyronin-, Rosamin- und Phtaleïn-Gruppe sich vom tertiären basischen Sauerstoff ableiten. Während des Druckes letzterer Arbeit [9]) erschien in den Berichten der deutschen chemischen Gesell-

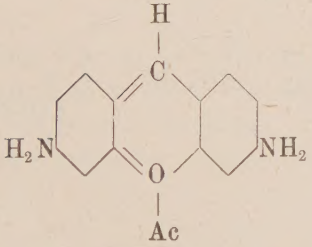
[6]) J. Ch. Soc. 1899, 710.
[7]) B. B. 25, 1068.
[8]) B. B. 32, 2601 (1899).
[9]) Liebigs Ann. 322, I. (1902).

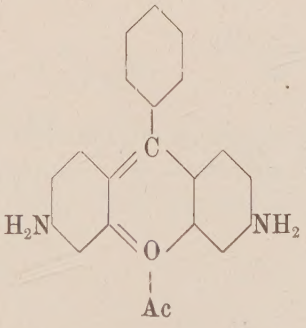
schaft die Arbeit von Werner [10]) über Carboxoniumverbindungen, wo er den von ihm entdeckten Salzen des Xanthydrols folgende Formel zuschreibt:



Werner fasst diese Substanz als Stammsubstanz der Pyronin-, Rosamin- und Rhodaminfarbstoffe auf. Der bestimmte Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung ist bis heute nicht erbracht worden; mit Rücksicht darauf habe ich mich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Kehrmann damit beschäftigt, nach derartigen Beweisen zu suchen.

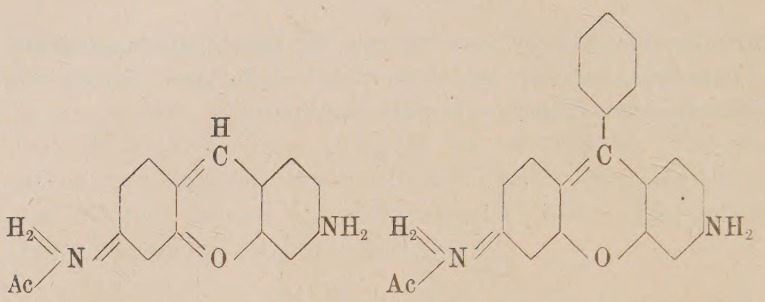
Die Idee, die mich leitete, war die folgende: wenn man in dem noch unbekannten einfachsten Pyronin oder auch Rosamin





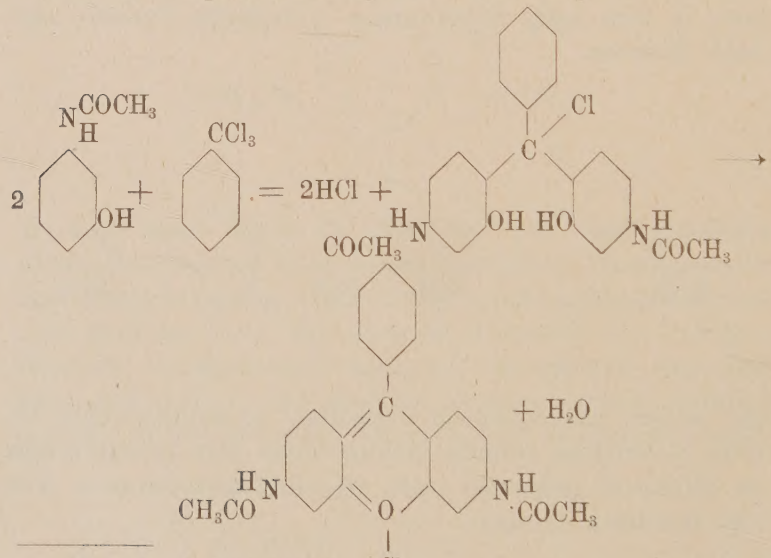
die beiden Amidogruppen acetyliert, so sollte, wenn die alten p-chinoiden Formeln richtig wären und die Säurereste an Stickstoff gebunden sind, wie folgende Formeln dies zum Ausdruck bringen:

[10]) B. B. 34, 3300 (1901).



die basischen Eigenschaften ganz oder nahezu verschwinden; bleiben aber dieselben bestehen und zeigen sich die Acetylderivate von den Muttersubstanzen in ihrer Basicität nicht wesentlich verschieden, so kann der Stickstoff unmöglich die Ursache der basischen Eigenschaften sein.

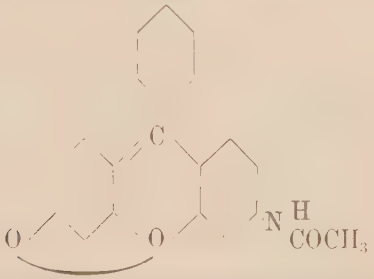
Während es mir nicht gelungen ist, das einfachste Pyronin zu erhalten, konnte ich nach dem Verfahren von Heumann und Rey [11]) unter Anwendung von Acetyl m. aminophenol und Benzotrichlorid das einfachste Rosamin darstellen, entsprechend folgender Gleichung:



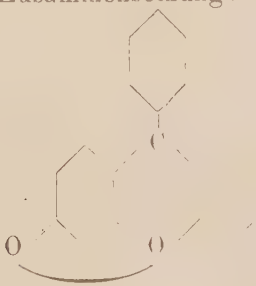
[11]) B. B. 22, 3001 (1889).

Das Acetylderivat liefert in Wasser fast ohne Hydrolyse orange-gelb lösliche Salze. Durch Alkalien wird eine fuchsinrote unbeständige Farbbase gefällt, welche sich von selbst in eine farblose beständige Form umwandelt und mit Säuren wieder die orangegelb gefärbten Salze liefert. Gegenüber tannierter Baumwolle verhält sich das Acetyl derivat wie ein ausgesprochen basischer Farbstoff und zeigt im übrigen auch weitgehende Aehnlichkeit mit den Salzen des Phenylxanthydrols, welches Bünzly und Decker [12]) aus Xanthon und Phenylmagnesiumbromid synthetisch erhalten haben; indessen sind die basischen Eigenschaften im acetylierten Rosamin stärker entwickelt.

Gelegentlich der Synthese des einfachsten Rosamins, erhielt ich in beträchtlicher Menge einen schwächer basischen Körper, dessen Untersuchung ergab, dass ihm folgende Konstitutionsformel zukommt:

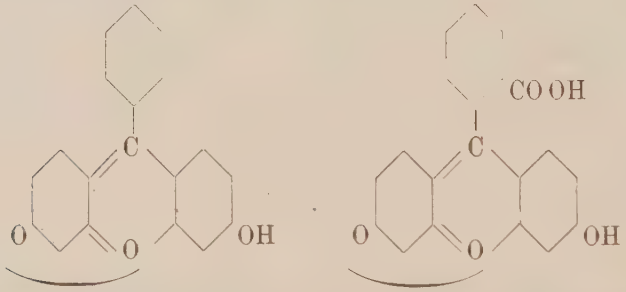


Aus dem Körper lässt sich zunächst leicht die Acetylgruppe entfernen und dann die Amidogruppe durch Wasserstoff oder Hydroxyl ersetzen. Im ersten Fall resultiert ein Produkt folgender Zusammensetzung:



[12]) B. B. 37, 2931 (1904).

welches als das Chromogen des Fluoresceïns und der übrigen ringförmigen Phtaleïne anzusehen ist. Es zeigt völlig das Verhalten seiner lange bekannten stickstoffhaltigen Analogen, nämlich des Aposafranons, der Azoxone und Azthione. Die Verbindung bildet orangegefärbte in Laugen unlösliche Kristalle von schwach basischem Charakter. Ersetzt man die Aminogruppe durch Hydroxyl, so entsteht eine Substanz, die bei genauem Vergleich sich als identisch mit dem von Döbner [13]) offenbar in unreinem Zustande erhaltenen Resorcin-Benzeïn, dem Kondensationsprodukt aus Benzotrichlorid mit Resorcin, ergab. Dieser Körper zeigt weitgehende Aehnlichkeit mit Fluoresceïn, welches daher als dessen Carbonsäure anzusehen ist. Beiden Substanzen kommen also die folgenden Formeln zu:



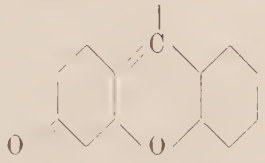
Das Resorcinbenzeïn zeigt noch in einem höheren Masse, wie Fluoresceïn die Eigenschaft mit Säuren gut charakterisierte Salze zu geben, die allerdings durch viel Wasser hydrolysiert werden.

Ich bemerke hierzu, dass ich mich bezüglich der Nomenclatur im Wesentlichen einem früher gemachten Vorschlage von R. Möhlau und P. Koch anschliesse, indem ich ihm etwas praktischere Form gebe, welche es gestattet, hierhergehörige Körper eindeutig zu benennen.

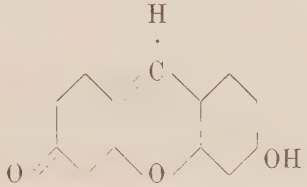
Möhlau und Koch [14]), welche die para-chinoiden Formeln

[13]) Ann. 217, 234.
[14]) B. B. 27, 2887 (1894).

anwenden, während ich mich der Ortho-chinoiden Formeln der Fluoresceïnfarbstoffe bediene, nennen Substanzen mit dem Komplex



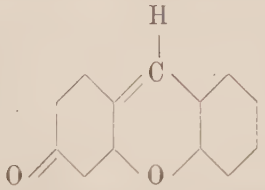
sehr zweckmässig „Fluorone“, wenden diese Nomenclatur jedoch meiner Auffassung nach noch etwas unglücklich so an, dass sie beispielsweise den Körper



als „Formaldehydoxyfluoron“ bezeichnen.

Ich möchte daher vorschlagen, das Wort „Formaldehyd“ wegzulassen und kurz „Oxy-Fluoron“ zu sagen.

Dann wäre der Körper von der Zusammensetzung



„Fluoron“ und die beschriebenen Körper Derivate des Phenyl-Fluorons.

Das Resorcin-Benzeïn von Döbner ist dann „Oxy-Phenyl-Fluoron“ und das Fluoresceïn wird „Oxy-Phenyl-Fluoron-Carbonsäure“.

Da man nun aus anderen Analogien weiss, dass die basischen Eigenschaften schwacher Basen durch Aetherifizierung der Phenolhydroxyde verstärkt werden, wie es

beispielsweise Baeyer [15]) bei dem Trianisylcarbinol nachwies, und um zugleich die oben angegebene Formel des Oxy-Phenyl-Fluorons zu bestätigen, habe ich die Einwirkung von Dimethylsulfat auf den letztgenannten Körper studiert. Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, dass je nach Belieben eine oder zwei Methylgruppen eingeführt werden können und dass besonders das Dimethylderivat ganz unerwartet stark basische Eigenschaften zeigt, so dass dessen Salze ohne Hydrolyse im Wasser klar sich auflösen. Die Lösung färbt tannierte Baumwolle so stark und intensiv an, wie beispielsweise die Akridiniumderivate und gibt seifenechte Färbungen. – Abgesehen von der Farbe liegt hier ein wahrer Rosaminfarbstoff vor. Diese letzt gemachte Beobachtung ist von entscheidender Bedeutung, denn sie zeigt ganz bestimmt, dass der Stickstoff zu dem Hervorbringen der stark basischen Eigenschaften der Rosamine völlig überflüssig ist.

Da ich im Verlauf meiner Arbeit zur Auffassung gekommen bin, dass Fluoresceïn als Carbonsäure des Resorcin-Benzeïns aufzufassen ist, so muss dieser ausgesprochen saure Körper durch vollständige Alkylierung rein basische Eigenschaften annehmen. Die Versuche, welche ich zum Teil unter Beteiligung von Herrn Scheunert ausgeführt habe, haben diese Vermutung noch über Erwarten bestätigt; denn der Trimethyläther des Fluoresceïns erwies sich als noch stärker basisch, wie der Dimethyläther des Oxy-Phenyl-Fluorons. Die wässerigen Lösungen der Salze schmecken deutlich bitter und werden durch verdünntes Ammoniak oder Carbonate in der Kälte nicht gefällt. Im nachfolgenden experimentellen Teile ist eine sterisch-chemische Erklärung, für die auffallende Zunahme der Basicität, hervorgerufen durch Einführung einer Carbomethoxylgruppe, gegeben. Ich habe denselben mit Rücksicht auf bessere Uebersicht-

[15]) B. B. 35, 3011 (1902).

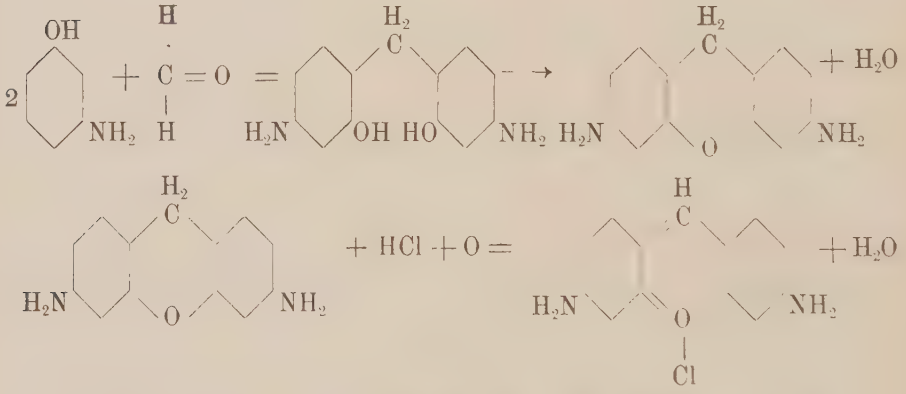
lichkeit in zwei Abschnitte geteilt und beschreibe im ersten Abschnitt die Resultate der Versuche zur Darstellung des einfachsten Pyronins und Rosamins, im zweiten die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Resorcin-Benzeïn und Fluoresceïn.

Experimenteller Teil.

Erster Abschnitt.

Versuche zur Darstellung des einfachsten Pyronins und Rosamins.

Nach dem Verfahren von Biehringer[1]) suchte ich durch Kondensation von m-Amidophenol mit Formaldehyd und nachherige Ringschliessung und Oxydation entsprechend folgender Gleichung:



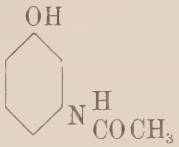
das einfachste Pyronin darzustellen; doch schon die Kondensation des m-Amidophenols mit Formaldehyd gab nicht, wie schon Möhlau und Koch beobachtet haben, das zu erwartende Produkt, indem wohl die Amidogruppen angegriffen werden. Ich suchte diese durch acetylieren zu schützen und kondensierte nun m-Acetaminophenol, gelöst in möglichst wenig Alkohol in Gegenwart von 10 %

[1]) B. B. 27, 3299 (1894).

Schwefelsäure mit der berechneten Menge Formaldehyd. — Nach kurzem Stehen scheidet sich ein weisses kristallinisches Produkt aus, das abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde; in Alkalien ist es löslich und kann durch Säuren wieder gefällt werden.

Um die Ringschliessung zu bewirken, wurde das trockene Kondensationsprodukt mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, doch nach zweitägigem Erhitzen färbt sich das Gemisch nur schwach rot, und beim Versetzen mit überschüssiger Natronlauge ging alles in Lösung. Beim stärkeren Erhitzen auf 125—160° färbt sich die Masse stärker rot, und beim Versetzen mit überschüssiger Natronlauge scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag aus, der aber auch in Säuren der Hauptsache nach unlöslich ist. Durch Ausziehen mit Aether konnten nur Spuren von der gesuchten Base gewonnen werden. Die Ringschliessung mit Chlorzink gab auch nur Spuren von Pyronin, so dass ich die Versuche aufgab und mich zur Darstellung des einfachsten Rosamins wendete.

Darstellung von Acetylamino-m-phenol.

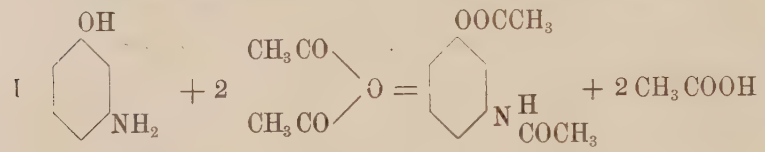


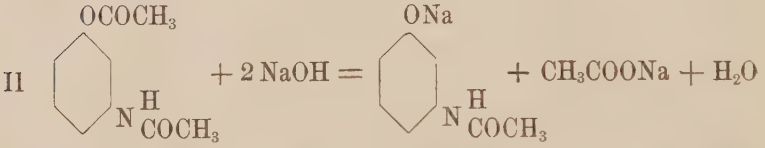
Je 100 gr m-Amidophenol [2]) wurden in 200 gr Acetanhydrid, unter Zusatz von 15 gr wasserfreiem Natriumacetat im Rundkolben gelöst und alsdann mit aufgesetztem Rückflusskühler eine Stunde bis zum schwachen Sieden erhitzt.

[2]) Ein grösseres Quantum sehr reinen m-Amidophenols wurde mir von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel zur Verfügung gestellt, welcher ich an dieser Stelle meinen besten Dank zu sagen nicht unterlassen möchte.

Man zerstört das Acetanhydrid durch Zusatz von Wasser und giesst die warme, etwas braun gefärbte Masse auf die fünffache Menge Eis, wobei nach kurzer Zeit alles zu einem dicken weissen Brei erstarrt. Man versetzt mit überschüssiger Natronlauge von 40 % und bald geht alles, unter öfterem Umrühren, wieder in Lösung, indem die Acetylgruppe am Hydroxyl abgespalten wird.

Die Reaktion verläuft in folgenden zwei Phasen:





Durch Neutralisieren mit Essigsäure fällt das freie Monoacetyl-m-Amidophenol fast quantitativ als heller kristallinischer Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und behufs Reinigung in heissem Wasser umkristallisiert, man erhält so schwachbraun gefärbte, dicke Kristalle.

Kondensation von Acetyl-m-Amidophenol mit Benzotrichlorid.

Es werden 50 gr trockenes Acetyl-m-Amidophenol in 100 gr frisch destilliertem Nitrobenzol heiss gelöst und mit 30 gr ebenfalls frisch destilliertem Benzotrichlorid versetzt. Schon bei 125° tritt Reaktion ein, indem die Masse sich rot färbt und Salzsäuregasentwicklung auftritt. Das Gemisch wird im Oelbade rasch auf 150° erhitzt und bei dieser Temperatur zirka $2^1/_2$—3 Stunden gehalten, bis die Gas-

entwicklung fast ganz aufhört. Nach dem Abkühlen auf 70—60° wird die dunkelrot gefärbte Schmelze in Alkohol gelöst und in einen Literkolben gebracht. Man versetzt die alkoholische Lösung mit 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure und leitet Wasserdampf solange durch, bis der Kolben zu $^3/_4$ gefüllt ist, wobei der Alkohol und das Nitrobenzol abdestilliert. Es resultiert eine orangerote Flüssigkeit, die stark grün fluoresciert und ein noch viel Farbstoff enthaltendes Harz. Der wässerige Auszug wird noch lauwarm filtriert und mit überschüssiger Natronlauge gefällt, es fällt ein rotbrauner flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird.

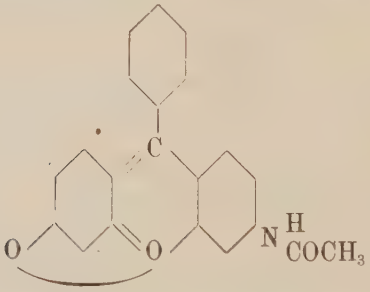
Das zurückgebliebene Harz wird in dem siedenden Gemisch von Alkohol und Eisessig unter Zusatz von zirka 5 cm^3 konzentrierter Salzsäure gelöst und wieder mit Wasserdampf behandelt; der wässerige Auszug wird mit Lauge gefällt. Mit dem zurückgebliebenen Harz wird diese Operation so oft wiederholt, als die Extrakte mit Lauge noch nennenswerte Mengen roter Farbbase ausscheiden. Nach 4—5maligem Extrahieren enthält das zurückbleibende Harz nur noch Spuren von Farbstoff. Die Ausbeute an Rohbase beträgt zirka 12—15 %. Die vereinigten mit Wasser gewaschenen Portionen der Rohbase werden nach dem Trocknen in einem Literkolben durch 10—12 Minuten langes Sieden mit der 5—8fachen Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat acetyliert. Durch Zusatz von etwas Wasser wird das Acetanhydrid zerstört, man kühlt ab, setzt vorsichtig 5 bis 6 cm^3 verdünnter Salzsäure zu und verdünnt den Kolbeninhalt mit lauwarmem Wasser; es hat sich als vorteilhaft gezeigt, vor dem Verdünnen mit Wasser zirka 50—70 cm^3 Eisessig hinzuzufügen.

Beim Verdünnen mit Wasser fällt in ziemlicher Menge ein flockiger, noch etwas Farbstoff enthaltender, rotbrauner Niederschlag eines Nebenproduktes aus. Fällt der Niederschlag ölig aus, so ist das ein Zeichen, dass sich zu wenig

Mineralsäure in der Lösung befindet. Man filtriert den Niederschlag von der stark gefärbten orangegelben fluorescierenden Lösung, löst wiederum in 100 cm^3 Eisessig, setzt 1—2 cm^3 verdünnter Salzsäure hinzu und verdünnt mit lauwarmem Wasser auf 800 cm^3, wobei die Verunreinigungen flockig ausfallen. Die vereinigten, stark essigsauren, rotgelben fluorescierenden Filtrate erhalten die beiden Farbbasen im acetyliertem Zustande als Chloride. Lässt man sie stehen, so scheidet sich manchmal das Salz kristallinisch aus, aber lange nicht vollständig. Am vorteilhaftesten werden die Filtrate unter Abkühlung bis zur alkalischen Reaktion mit Ammoniak gefällt und nach zwei Stunden die ausgeschiedene orangerote Base abgesaugt und etwas mit Wasser gewaschen.

Die abgesaugte Base wurde getrocknet, fein zerrieben und mit wenig Alkohol gewaschen. Auf dem Filter bleibt die Base des Acet-aminophenyl-Fluorons, etwas davon geht ins alkoholische Filtrat. Der Hauptsache nach aber enthält das alkoholische Filtrat die farblose Carbinol-Form des acetylierten einfachsten Rosamins, welches nach längerem Stehen, beim Verdunsten des Alkohols sich als farblose Nadeln ausscheidet.

Acetamino-Phenyl-Fluoron.



Das auf dem Filter zurückgebliebene kristallinische Pulver wurde in einem siedenden Gemisch von 1 Teil Al-

kohol und 1 Teil Benzol gelöst, filtriert und beim Abdestillieren der Hälfte des Lösungsmittels scheiden sich schöne chromrote, glänzende Nadelbüchsel aus. Die Mutterlauge wurde nochmals eingeengt und das jetzt zurückgebliebene Filtrat zum ersten alkoholischen Filtrat, das die farblose Carbinolform des acetylierten Rosamin enthält, hinzugesetzt. Zur Analyse wurden die ausgeschiedenen Kristalle nochmals aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkristallisiert. Sie sind in Wasser und verdünnten Laugen unlöslich, löslich in sehr verdünnter warmer Mineralsäure, unter Bildung hellgelber, stark grün fluorescierender Salze, welche durch viel Wasser hydrolysiert werden, leicht löslich besonders beim Erwärmen in Alkohol, Eisessig, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln mit orangegelber Farbe und stark grünlich gelber Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt über 360°. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Kristalle mit rein gelber Farbe und grüner Fluorescenz; durch Verdünnen mit Eis wird die Farbe nicht geändert. Zur Analyse wurden die gepulverten Kristalle bei 120° getrocknet.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1425 gr Substanz lieferten 0,3996 gr CO_2 und 0,0603 gr H_2O.

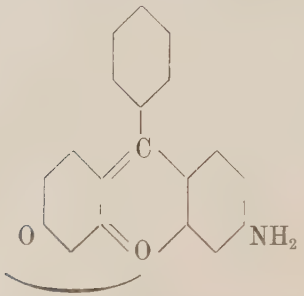
Berechnet:	Gefunden:
C - 76,59 %	C - 76,48 %
H - 4,56 %	H - 4,73 %

Stickstoffbestimmung.

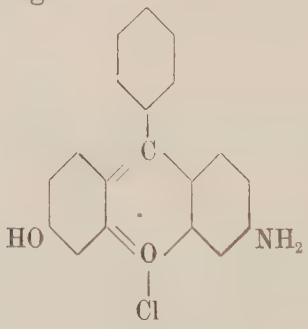
0,1453 gr Substanz lieferten bei 17° und 728 mm Druck: 4,8 cm^3 N.

Berechnet:	Gefunden:
N - 4,25 %	4,40 %

Amino-Phenyl-Fluoron.



Zur Herstellung dieses Körpers wurden 2 gr des Acetyl-amino-Phenyl-Fluoron mit 60 cm³ Alkohol und 15 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt; zunächst geht alles mit goldgelber Farbe in Lösung, worauf bisweilen ein Teil des Chlorids als gelbes kristallinisches Pulver ausfällt. Man erhitzt schwach zum Sieden bis wieder alles in Lösung geht und sich die gelblich rote Farbe der Flüssigkeit nicht mehr vertieft. Alsdann wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Kolbeninhalt mit heissem Wasser und etwa 20 cm³ konzentrierter Salzsäure auf 800 cm³ gebracht. Sofort kristallisiert das Chlorid des Amino-Phenyl-Fluorons in blauschimmernden hellroten Blättchen fast völlig aus. Man lässt stehen bis der Kolbeninhalt sich abkühlt, filtriert und wäscht mit etwas verdünnter Salzsäure. In Wasser ist dieses Salz ziemlich leicht, ohne Hydrolyse, löslich mit gelblichroter Farbe und grüner Fluorescenz, sehr leicht in Alkohol und Eisessig.

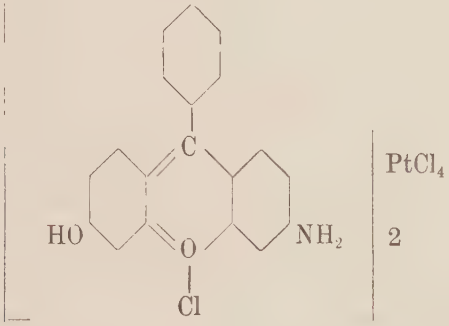


Chlorbestimmung.

0,2767 gr Substanz bei 70 ° getrocknet, lieferten 0,1208 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl : 10,97 %	Cl : 10,76 %

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff in orangen Flocken aus und wird bald darauf kristallinisch. Zur Analyse wurde das Salz bis 110 ° getrocknet.



Platinbestimmung.

0,2335 gr Salz lieferten 0,0441 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt : 19,81 %	Pt : 19,73 %

Das salzsaure Salz ist ein ausgesprochener Farbstoff und färbt tannierte Baumwolle schön orange.

Um das freie Amino-Phenyl-Fluoron zu erhalten, wurde 1 gr des salzsauren Salzes in 500 cm ³ Wasser heiss gelöst und mit 10 cm ³ Ammoniak versetzt; sofort entsteht eine granatrote milchige Trübung und beim Stehen scheiden sich metallgrün glänzende, dunkelrote Nädelchen aus, welche in wenigen Minuten die Trübung vollständig aufzehren. Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Sie schmelzen bei 305 °, sind in

Wasser so gut, wie unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren unter Bildung des Salzes und löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform mit rein gelber Farbe und grüner Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich in dicker Schicht mit orangenroter Farbe und in dünner Schicht gelbgrün mit Fluorescenz; beim Verdünnen mit Eis tritt keine Veränderung der Farbe ein, nur die Fluorescenz tritt stärker auf.

Zur Analyse wurden die Kristalle bei 120° getrocknet.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1386 gr Substanz lieferten 0,4043 gr CO_2 und 0,0595 gr H_2O.

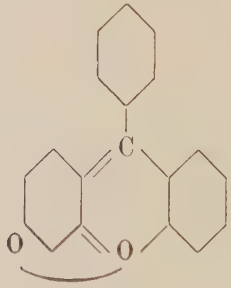
Berechnet:	Gefunden:
C: 79,43 %	C: 79,55 %
H: 4,56 %	H: 4,69 %

Stickstoffbestimmung.

0,1897 gr Substanz lieferten bei 21° und 736 mm Druck 8,5 cm^3 N.

Berechnet:	Gefunden:
N: 4,87 %	N: 4,90 %

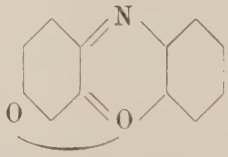
Phenyl-Fluoron.



Zur Darstellung dieser Verbindung benutzte ich folgende Methode: 1 Gramm Amino-Phenyl-Fluoron wurde in der 15—20fachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure gelöst, vorsichtig mit Eis versetzt, so lange sich keine dauernde Trübung durch ausgeschiedenes Sulfat zeigte und hierauf unter Kühlung auf 0° mit der berechneten Menge konzentrierter wässeriger Lösung von Natriumnitrit diazotiert. Die orangerote Schwefelsäurelösung wird dabei blutrot. Nach kurzem Stehen wurde die so erhaltene Diazolösung in das 4fache Volumen kalten absoluten Alkohol gegossen und zwei Stunden stehen gelassen; schon nach kurzer Zeit tritt Stickstoffentwicklung auf, und deutlich ist der Geruch nach Aldehyd wahrzunehmen. Man giesst das Ganze in eine flache Schale, lässt den Alkohol an der Luft verdunsten, verdünnt mit etwa 20 cm^3 Wasser, erwärmt und filtriert von geringen Mengen ausgeschiedener Flocken.

Die orangerote Lösung wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei die Base als ziegelrote Flocken sich ausscheidet. In der ammoniakhaltigen Lösung bleibt etwas Resorcin-Benzeïn. Zum Reinigen wurde die getrocknete Base im Soxlet-Apparat mit Ligroin vom Sdp. 80—120° extrahiert, was ziemlich lange Zeit erfordert. Hierbei blieb ein in Chloroform leicht lösliches rotes Pulver zurück. Aus der Ligroinlösung scheidet sich das Produkt in orangegelben Kristallkrusten aus, welche schliesslich nochmals aus Benzol umkristallisiert wurden. Die so erhaltenen orangegelben Kriställchen schmolzen bei 203—204° und erwiesen sich als frei von Stickstoff. Viel rascher erhält man das Produkt rein, wenn man die durch Ammoniak gefällte Base in möglichst wenig Alkohol warm löst, mit 5—8 Tropfen verdünnter (1 : 1) Schwefelsäure versetzt und stehen lässt, nach kurzer Zeit kristallisiert das Sulfat in schönen dunklen langen Nadeln aus, man filtriert und wäscht sie etwas mit schwefelsäurehaltigem Alkohol. Beim Trocknen an der Luft verwittern die Kristalle sehr rasch, lösen sich wenig

unter starker Hydrolyse in Wasser. Man löst das Salz in wenig Alkohol, versetzt mit überschüssigem Ammoniak, verdünnt etwa aufs drei- bis vierfache Volumen mit Wasser und lässt den Alkohol verdunsten. Die ausgeschiedenen halbkristallinischen Flocken wurden filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so sehr schöne chromrote Nadelbüschel. In Wasser und Laugen ist der Körper völlig unlöslich, ebenso in stark verdünnten Mineralsäuren. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rein gelb mit grüner Fluorescenz. Eiszusatz bewirkt keine Aenderung der Farbe, bringt aber die Fluorescenz fast zum Verschwinden. Versetzt man die verdünnte schwefelsaure Lösung mit Ammoniak, so tritt zunächst intensivere Färbung ein, dann Trübung und bei grossem Ueberschuss von Ammoniak entfärbt sich teilweise die Lösung. Mit Natronlauge tritt die Entfärbung rascher und stärker ein, in Gegenwart von Alkohol fast sofort vollständige Entfärbung. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig lösen die Base ziemlich leicht mit goldgelber Farbe; diese Lösungen fluorescieren schwach grün. Der Körper zeigt also weitgehende Aehnlichkeit mit dem von Kehrmann früher beschriebenen einfachen Azoxon, was auch in der Strukturformel zum Ausdruck kommt.



Letzteres enthält an Stelle der Gruppe C — $C_6 H_5$ ein Stickstoffatom.

Zur Analyse wurden die Kristalle bei 120° getrocknet.

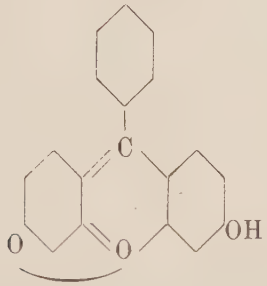
0,1617 gr Substanz lieferten

0,4972 gr CO_2 und 0,0676 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C : 83,82 %	C : 83,86 %
H : 4,41 %	H : 4,67 %

Oxy-Phenyl-Fluoron.

Dieser Körper



wurde dargestellt, indem 1 gr Amino-Phenyl-Fluoron genau nach früher beschriebener Art diazotiert wurde und die so erhaltene schwefelsaure Lösung mit Wasser fast auf ein Liter verdünnt und zum Sieden erhitzt wurde. Die rote Lösung wird unter Aufschäumen rasch gelb-orange und nimmt starke grüne Fluorescenz an. Man erhält einige Zeit — zirka 5—10 Minuten — im Sieden, übersättigt mit Ammoniak und filtriert von den in geringen Mengen ausgeschiedenen dunklen Flocken eines Nebenproduktes, nach vorherigem Abkühlen ab. Durch Neutralisieren mit Essigsäure scheidet sich aus dem Filtrat der Oxykörper in kleinen, flimmernden goldgelben Kriställchen völlig ab, er wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und behufs Reinigung zweimal aus einem Gemisch von 1 Teil Benzol und 1 Teil Alkohol umkristallisiert. So wurden rote, bläulich-metallisch glänzende kleine Prismen erhalten, welche fast genau wie ein zum Vergleich aus Benzotrichlorid und Resorcin nach Döbner dargestelltes Präparat von Resorcin-Benzeïn, erst über 300° sinterten, ohne völlig zu schmelzen.

Auch sonst zeigte sich in allen Eigenschaften völlige Identität. Der Körper ist kaum löslich in heissem Wasser, stärker in konzentrierter Salzsäure, sehr leicht in Alkalien und wird durch Zusatz von Säure wieder gefällt. Aus der heissen konzentrierten Salzsäurelösung scheiden sich beim Erkalten lange orange-gelbe Nadeln des Chlorids aus. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Kristalle mit grüngelber Farbe und starker Fluorescenz, Eiszusatz bewirkt keine Aenderung der Farbe. Zur Analyse wurden die Kristalle bei 130° getrocknet.

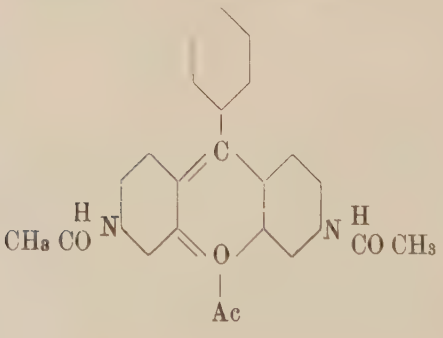
0,1142 gr Substanz lieferten 0,3304 gr CO_2 und 0,0435 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C: 79,16 %	C: 78,90 %
H: 4,16 %	H: 4.36 %

Von Fluoresceïn unterscheidet sich die Substanz, abgesehen von der Zusammensetzung nur durch schwächere Fluorescenz ihrer alkalischen und stärkere ihrer neutralen Lösung.

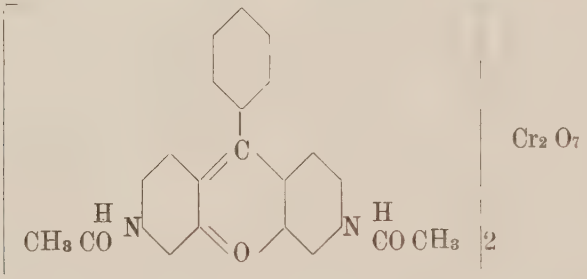
Die Farben dieser Lösungen sind fast identisch und auch die Ausfärbungen auf Seide zeigen dieselbe gelblichrosa Nuançe und zarte grüne Fluorescenz.

Diacetyl-Pheno-Rosamin.



Das früher erwähnte alkoholische Filtrat schied nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur farblose Nadeln aus. Sie gaben mit verdünnter Salzsäure ein intensiv orangengelb gefärbtes, grün fluorescierendes, in Wasser leicht lösliches Salz. Zur Gewinnung desselben wurde das die farblose Base enthaltende alkoholische Filtrat unter starker Abkühlung mit 2—3 cm^3 kalter 20 % Salzsäure versetzt. Nach kurzem Reiben mit dem Glasstabe erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei brauner Nadeln, was beschleunigt und vollständiger durch Zusatz von Aether bewerkstelligt wird. Nach einigem Stehen in Eis wurde der Kristallbrei abgesaugt und mit Aether gewaschen. Zur völligen Reinigung hatte ich die so erhaltenen Kristalle in viel heissem Wasser gelöst, etwa 1 gr im Liter, und die Flüssigkeit mit wenigen Tropfen Ammoniak versetzt, an Stelle von Ammoniak kann auch Natriumacetat verwendet werden. Hierdurch fiel etwas beigemengtes Acetamino-Phenyl-Fluoron in roten Flocken aus, während die Carbinolform des Diacethylrosamins fast völlig in Lösung bleibt. Man filtriert heiss und kocht den Rückstand noch zwei bis drei mal mit je 60 cm^3 Wasser aus. Die vereinigten, fast ungefärbten Extrakte werden abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure eben angesäuert. Dieselben färben sich goldgelb und scheiden schnell feine orangengelbe Nädelchen aus. Nach einigen Stunden wurden diese abgesaugt und einmal aus siedendem Alkohol umkristallisiert. So wurden gelbbraune, blauschimmernde Nädelchen erhalten, welche in kaltem Wasser wenig, leichter in siedendem mit gelboranger Farbe und grüner Fluorescenz löslich sind. In Alkohol und Eisessig ist der Körper leichter löslich und fluoresciert ebenso stark. Tannierte Baumwolle und Seide wird gelb gefärbt. Die Ausbeute an reinem Produkt ist sehr gering und beträgt ungefähr 0,6 bis 1 % von der angewandten Menge des m-Amidophenols.

Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet, in 35 cm³ Wasser gelöst, mit reiner Kaliumbichromatlösung so lange versetzt bis kein Niederschlag sich bildet, dann filtriert und gut mit Wasser gewaschen. In dem Filtrat wurde der Chlorgehalt bestimmt und das Chromat bei 110° getrocknet; diente zur Stickstoffbestimmung.



Chlorbestimmung.

0,1872 gr Substanz lieferten 0,0648 gr Ag Cl

Berechnet:	Gefunden:
Cl : 8,72 %	Cl : 8,56 %

Stickstoffbestimmung.

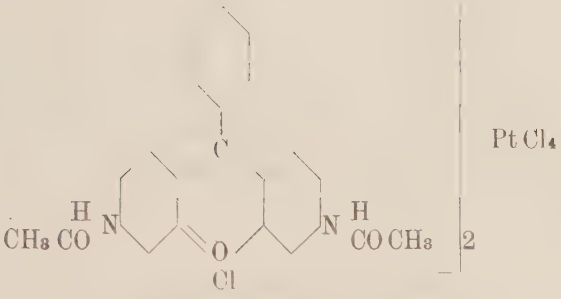
0,1335 gr Substanz lieferten bei 20° und bei 747 mm Druck 7,2 cm³ N.

Berechnet: 5,85 % Gefunden: 6,02 %

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb mit starker grüner Fluorescenz, durch Verdünnen mit Eis tritt keine Farbenänderung ein. Versetzt man die wässerige Lösung mit Jodkalium, so scheidet sich das Jodid in Gestalt von orangegelben, in heissem Wasser löslichen Nadeln aus.

Das Bichromat scheidet sich vollständiger aus und bildet orangerote Nadeln, in Wasser sind sie schwerer löslich, als das Jodid. Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur warmen wässerigen Lösung des Chlorides, in Form orangegelber Flocken, die nach kurzer Zeit kristallinisch werden und sich zu Boden setzen.

Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

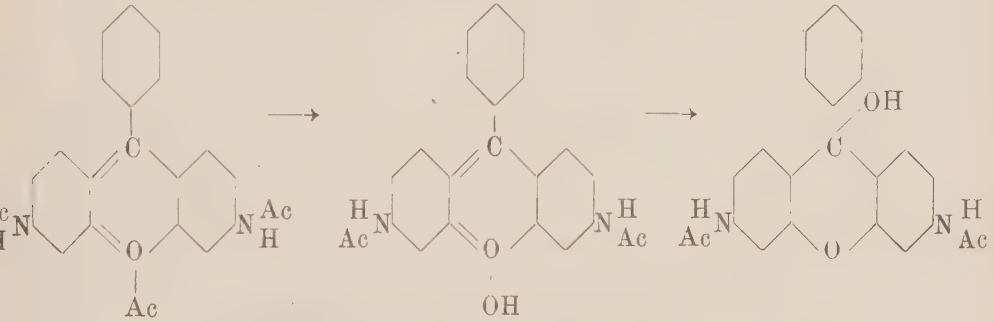


Platinbestimmung.

0,1516 gr Salz lieferten 0,0256 gr Pt.

Berechnet: Pt: 16,95 % Gefunden: Pt: 16,88 %

Beim Versetzen der gelben, grün fluorescierenden Lösung des Salzes mit kaltem Ammoniak oder Laugen wird die Lösung nicht momentan, aber sehr rasch fuchsinrot und scheidet bei genügender Konzentration ebensolche Flocken aus. Nach einiger Zeit in der Kälte, oder rascher beim Aufkochen verschwindet die rote Farbe und es entsteht eine fast ganz farblose Lösung oder es fallen farblose Flocken aus, d. h. die Base lagert sich von der O.chinoiden Form in die Carbinolform um, wie dies die folgende Strukturformel zum Ausdruck bringt:



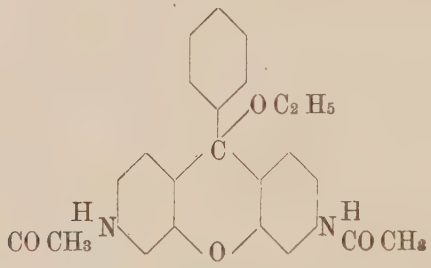
Zur Darstellung der farblosen Base wurde 1 gr des salzsauren Salzes in 60 cm³ Wasser heiss gelöst, mit 1 gr Natriumacetat versetzt und nach dem Abkühlen der schwach gefärbte Niederschlag filtriert, gewaschen mit Wasser und

aus wenig heissem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so weisse Nadeln des Alcoholats.

In Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform sind die Kristalle leicht löslich, in Wasser etwas beim Erwärmen, in verdünnten Mineralsäuren ziemlich leicht unter Rückbildung der gelbgefärbten Salze.

Das Produkt schmilzt bei 248°, indem bei 225° schon Braunfärbung auftritt.

Zur Analyse wurde die zerriebene Base bei 110° getrocknet.

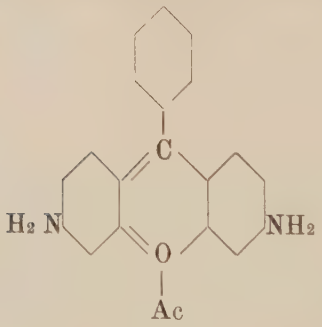


Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1306 gr Substanz lieferten 0,3456 gr CO_2 und 0,0687 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C: 72,11 %	C: 72,17 %
H: 5,76 %	H: 5,88 %

Das einfache Rosamin.

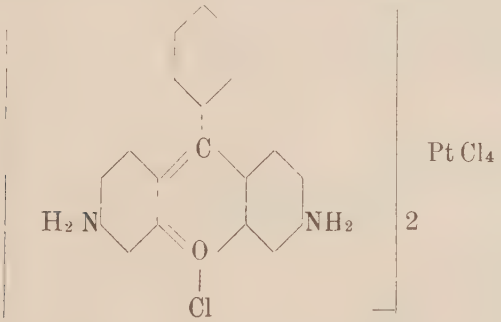


Wird das Diacetyl-Rosamin in Wasser gelöst und mit überschüssiger Mineralsäure gekocht, bis die rote Farbe an Intensität nicht mehr zunimmt, so entsteht unter Abspaltung beider Acetylgruppen, das in heissem Wasser orangerot leicht lösliche Salz des einfachen Rosamins. Zur Darstellung wurde 0,8 gr in 80 cm^3 Wasser und 20 cm^3 Alkohol gelöst, dann mit 5 cm^3 konzentrierter Salzsäure versetzt und so lange zum Sieden erhitzt, bis der Alkohol verdampft. Beim Erkalten scheiden sich erst ölige Tropfen aus, die nach kurzer Zeit zu dicken blauroten Kristallen erstarren.

Behufs Reinigung wurden die Kristalle in wenig Alkohol gelöst und vorsichtig mit Aether versetzt. Man erhält so feine dunkelrote, blauschimmernde Nädelchen, welche sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht mit roter Farbe lösen.

Mit Kaliumbichromat und Zinkchlorid scheiden sich die entsprechenden schwer löslichen orange gefärbten Salze aus. Das Chlorplatinat fällt mit Platinchlorwasserstoff in Gestalt oranger Flocken aus, welche sich in der Flüssigkeit schnell dunkler färben und sich in schwere Körner verwandeln.

Es wurde zur Analyse bei 125° getrocknet.



Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2700 gr angewandte Substanz lieferten 0,4616 CO_2 0,0804 gr H_2O und 0,0540 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
C: 46,43 %	C: 46,62 %
H: 3,05	H: 3,33 %

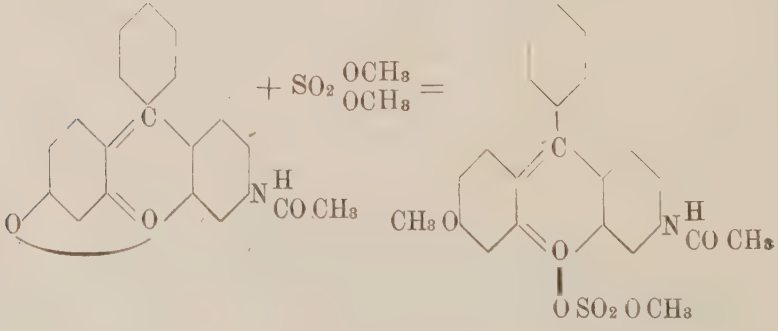
Platinbestimmung:

Berechnet: Pt: 19,85 % Gefunden: Pt: 20,0 %

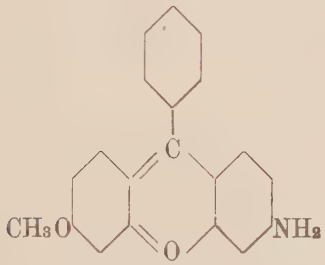
In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Rosamin gelbgrün mit orangem Stich. Durch Wasserzusatz trat keine wesentliche Farbenänderung ein, nur die Fluorescenz tritt stärker auf. Der Farbstoff zieht auf tannierte Baumwolle mit scharlachrotoranger Nuançe. Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit Ammoniak oder Alkalien, so scheidet sich die Base in Form helloranger Flocken, die sich leicht in Aether und Benzol lösen. Eine nähere Untersuchung dieser Base konnte ich wegen Mangel an Substanz nicht vornehmen.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Acetamino-Phenyl-Fluoron.

Nachdem Acetamino-Phenyl-Fluoron und seine Derivate untersucht worden sind, war es interessant, das Methoxylderivat auf seine basischen Eigenschaften zu studieren. Durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Acetamino-Phenyl-Fluoron erhält man entsprechend folgender Gleichung:



das methylschwefelsaure Salz des Methoxylderivat, welches leicht ins Chlorid übergeführt werden kann. Die Salze sind fast ohne Hydrolyse in reinem Wasser löslich und zeigen vollständig die Eigenschaften basischer Farbstoffe. Durch Kochen mit Mineralsäuren wird die Acetylgruppe leicht abgespalten und man erhält das 3 methox 6 amino 9 phenylxanthylium folgender Zusammensetzung:

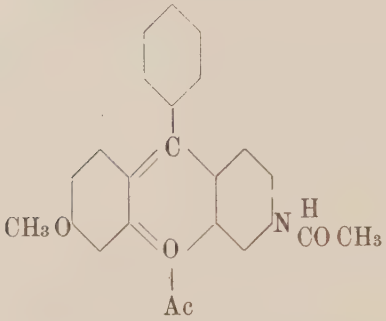


Durch Entfernung der Aminogruppe nach bekannter Methode wollte ich zu dem von Decker [3]) dargestellten Methoxylphenyl-xanthylium kommen, doch ist es mir nicht gelungen, weil die Reaktion nicht glatt verläuft, neben den vielen Nebenprodukten, den Körper auf diese Weise zu isolieren, wohl aber aus dem früher beschriebenen Phenyl-Fluoron und Dimethylsulfat.

Das entsprechende Chlorderivat aus Acetamino-Phenyl-Fluoron und Phosphorpentachlorid konnte auch nicht in kristallisiertem Zustande isoliert werden.

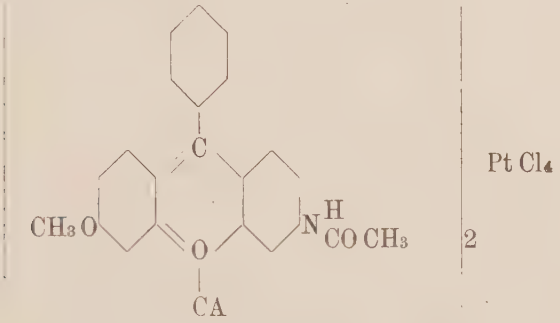
[3]) Ann. 356, 312.

Salze des 3-methoxy-6-acetylamino-9-phenyl-xanthylium.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden 3 gr Acetamino-Phenyl-Fluoron in 20 gr frischdestilliertem Nitrobenzol heiss gelöst, eine Minute zum Sieden erhitzt, um die geringen Spuren Wasser zu vertreiben und mit 0,6 cm³ Dimethylsulfat versetzt. Die Lösung färbt sich etwas heller gelb. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt vorsichtig unter Umschwenken mit kleinen Mengen Aether versetzt; es entsteht zuerst eine Trübung, die bald kristallinisch wird. Bei Zusatz von 250 cm³ Aether ist fast alles ausgeschieden, man lässt noch eine Stunde in Eis stehen, dekantiert die aetherische Nitrobenzollösung ab und spült den Kolben vier bis fünf mal mit Aether nach, um das Nitrobenzol möglichst vollständig wegzubringen. Nach dem Abdunsten des Aethers wird der Niederschlag fein zerrieben und mit je 50—60 cm³ kaltem Wasser 8–10 mal ausgezogen, bis die wässerige Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Die klaren, wässerigen, gelb gefärbten Lösungen wurden vereinigt und mit festem Natriumchlorid bis zur Sättigung versetzt, worauf das Chlorid fast vollständig ausgesalzen wird. Man filtriert, wäscht mit Kochsalzlösung nach und kristallisiert behufs Reinigung aus heissem Wasser um. Auf diese Weise wurden schöne ziegelrote Nadeln erhalten. Die Kristalle lösen sich leicht, fast ohne Hydrolyse in

warmem Wasser mit gelber Farbe; sehr leicht sind die Kristalle in Alkohol löslich und scheiden sich wieder aus beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether. Das Salz bildet schwer lösliche Salze mit Kaliumbichromat, Goldchlorid und Platinchlorwasserstoffsäure. Zur Analyse wurde das Platindoppelsalz verwendet, welches erhalten wurde durch Versetzung der wässerigen Lösung des Chlorids mit überschüssigem Platinchlorwasserstoff. Sofort scheidet sich ein flockiger gelboranger Niederschlag aus, der sich bald zu Boden setzt; er wurde mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet.

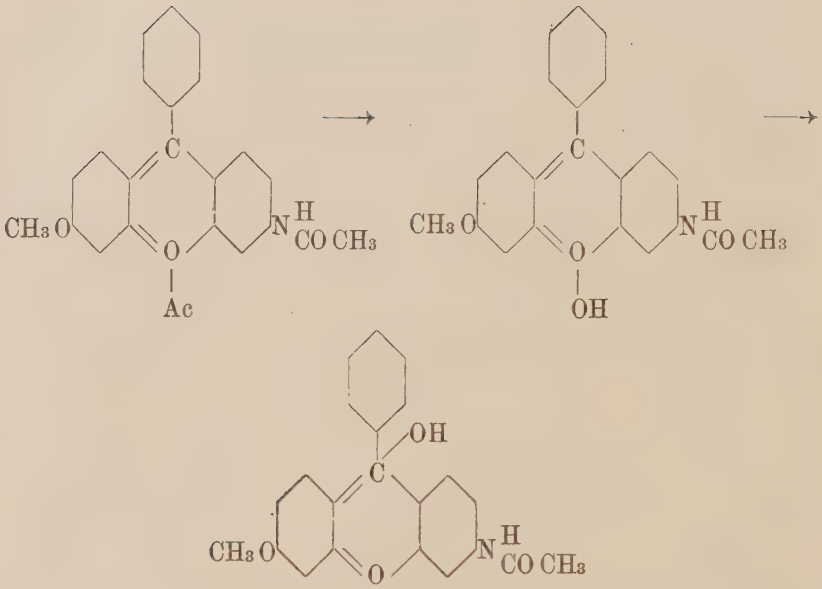


Platinbestimmung.

0,1624 gr Substanz lieferte 0,0288 gr Pt.

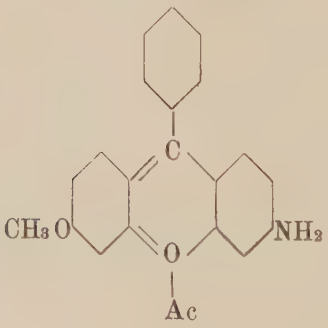
Berechnet: Pt.: 17,78% Gefunden: Pt.: 17,80%

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Salz in dünner Schicht mit gelber, und in dicker Schicht mit gelb oranger Farbe und grüner Fluorescenz. Eiszusatz bewirkt keine Farbenänderung. Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Alkalien, so tritt zunächst blutrote Färbung ein und in konzentrierter Lösung scheidet sich ein roter Niederschlag aus, nach längerem Stehen oder rascher beim Erwärmen, wird der Niederschlag entfärbt, indem eine Umlagerung der orthochinoiden Form in die Carbinolform vor sich geht, entsprechend folgender Gleichung:

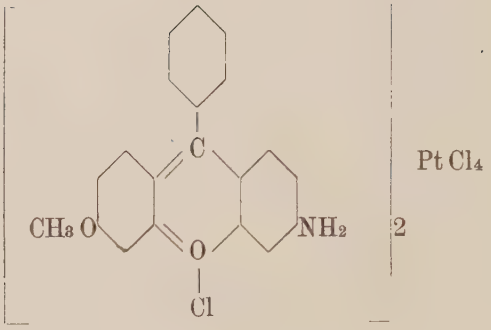


Durch Zusatz von verdünnten Mineralsäuren bilden sich wieder die gelb gefärbten Salze. Tannierte Baumwolle wird orangegelblich angefärbt.

Salze des 3-methoxy-6-amino-9-phenyl-xanthylium.

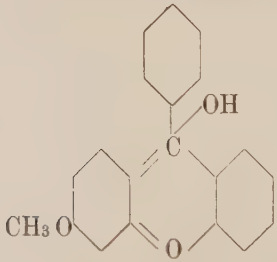


1,5 gr des vorher beschriebenen Acethylderivats werden in 200 cm^3 Wasser gelöst, mit 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure versetzt und zirka 15—20 Minuten zum Sieden erhitzt bis keine Farbenvertiefung mehr eintritt. Nach 24 stündigem Stehen kristallisieren lange feine rote Nadeln, mit schwach grünem Reflex aus, die sich leicht verfilzen. Ist zu viel Säure anwesend, so scheidet sich das Salz oft ölig aus, was vermieden werden kann, wenn man die Lösung etwas mit Wasser verdünnt und durch Reiben mit einem Glasstabe die Kristallisation hervorruft; ist der grösste Teil auskristallisiert, so kann man allmählich 8—10 cm^3 konzentrierte Salzsäure zusetzen, die aussalzend wirkt. Das Salz wurde abgesaugt und mit wenig salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. In Wasser ist das Salz spielend leicht löslich mit orangeroter Farbe und starker grüner Fluorescenz, ein Zusatz von Natrium-Acetat bewirkt keine Ausscheidung der Base, erst Natriumcarbonat oder Ammoniak im Ueberschuss scheiden nach einiger Zeit die Base aus, in orangen Flocken, die beim Schütteln mit Aether oder Benzol sich in diesen Lösungsmitteln lösen. In Alkohol ist das Salz auch sehr leicht löslich und kann durch Aether gefällt werden. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot mit grüner Fluorescenz, durch Verdünnen mit Wasser tritt keine Veränderung ein, nur die Fluorescenz tritt stärker auf. Bei Zusatz von Kaliumbichromat zur wässerigen Lösung scheidet sich das Bichromat in Gestalt orangeroter, in heissem Wasser schwer löslicher Nadeln aus. Das Chlorplatinat fällt mit Platinchlorwasserstoff in Gestalt ziegelroter Flocken aus, welche sich in der Flüssigkeit schnell in orange-gelbe, schwere Körner verwandeln. Es wurde zur Analyse bei 120^0 getrocknet.



Platinbestimmung.
0,1370 gr Substanz lieferten 0,0262 gr Platin.
Berechnet: Pt - 19,24 % Gefunden: Pt - 19,12 %

Methoxyl-phenyl-xanthylium.

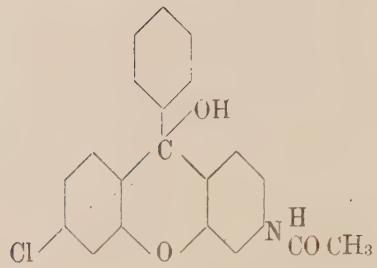


Zur Darstellung dieses Körpers wurde ein Gramm des Methoxy-amino-phenyl-xanthyliums in der 10—15 fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst, vorsichtig mit Eis versetzt, solange sich keine dauernde Fällung zeigte, dann auf 0° abgekühlt und mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Die orangerote Schwefelsäurelösung wird dabei dunkler. — Nach kurzem Stehen wurde das Ganze in die vierfache Menge absoluten Alkohols gegossen und 10 Minuten stehen gelassen, dann wurde der Alkohol in einer flachen Schale abgefächelt, wobei gegen

Ende ein sehr starkes Schäumen zu beobachten war, es schied sich eine schmierige Substanz aus, von sehr dunkler Farbe. Es ist mir nicht gelungen, einen Körper daraus zu isolieren, der die Eigenschaften des Methoxyl-Phenyl-Xanthyliums zeigte. Nachdem dieser Versuch nicht zum Ziel führte, versuchte ich den Körper aus Phenylfluoron darzustellen. Zu diesem Zweck wurde 0,1 gr Phenyl-Fluoron im Reagenzglase in 2—3 cm^3 Nitrobenzol zum Sieden erhitzt, mit einem Tropfen Dimethylsulfat versetzt und nach dem Abkühlen mit Aether verdünnt. Nach längerem Stehen wurden die ausgeschiedenen kristallinischen Krusten von der ätherischen Nitrobenzollösung getrennt, einige Male mit Aether nachgewaschen, und mit kleinen Mengen 15% Salzsäure der Niederschlag 4 mal ausgezogen. Die vereinigten klaren orangegefärbten Auszüge wurden mit Natriumacetat versetzt, wobei ein schwach gefärbter flockiger Niederschlag sich ausschied. Der Niederschlag wurde abfiltriert in einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure gelöst, etwas Eisessig zugesetzt und mit Eisenchlorid das Eisendoppelsalz gefällt. Letzteres wurde abgepresst und getrocknet. Mit Wasser erwärmt entfärbten sich die dunkelroten Körnchen und gehen beim Schütteln mit Benzol oder Aether in diese Lösungsmittel über. Mit Säuren erhält man wieder die roten fluorescierenden Lösungen der Salze. Der Körper scheint identisch mit dem von Decker und Fellenberg beschriebenen Methoxyl-Phenyl-xanthylium zu sein. Wegen Mangel an Substanz konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden. Sein weiteres Studium ist vorzubehalten.

3-Acetylamino-6-chlor-9-phenyl-xanthylium.

Um zu versuchen, diesen Körper darzustellen, wurde 1 gr des Acethylamino-Phenyl-Fluorons in 20 gr Phosphoroxychlorid suspendiert und mit 2—3 gr Phosphorpenta-



chlorid versetzt. In der Kälte tritt keine Reaktion ein, erwärmt man aber auf dem Wasserbade, so tritt ziemlich starke Gasentwickelung auf. Doch auch durch mannigfaltige Operationen ist es mir nicht gelungen, den Körper in kristallisiertem Zustande zu isolieren.

Zweiter Abschnitt.

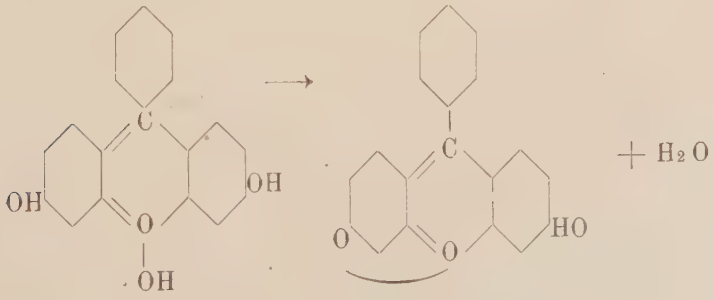
Einwirkung von Dimethylsulfat auf Resorcinbenzeïn.

Das Resorcin-Benzeïn, welches nach dem Verfahren von O. Döbner aus Benzotrichlorid und Resorcin dargestellt wird, lässt sich nach den bisher vorliegenden Angaben kaum völlig reinigen. Es entstehen bei der Schmelze beträchtliche Mengen dunkelgefärbter Nebenprodukte, die auch wiederholt umkristallisierten Präparaten hartnäckig anhaften und die Kristalle anfärben.

Es ist mir nach folgendem Verfahren gelungen, den Körper rein zu erhalten:

Die Schmelze aus 1 mol. Benzotrichlorid und 2 mol. Resorcin wird zerkleinert, mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt und kurze Zeit Dampf durchgeleitet. Nach dem Abgiessen der wässerigen Lösung wird der Rückstand in warmer, verdünnter Natronlauge gelöst und die durch Glaswolle filtrierte Lösung noch warm mit Essigsäure ge-

fällt. Der orange gefärbte Niederschlag wurde abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet, dann der trockene Niederschlag zerrieben, mit der 2—3fachen Menge Alkohol zum Brei aufgeschlemmt, kurze Zeit erwärmt, nach dem Abkühlen abgesaugt und etwas mit kaltem Alkohol nachgewaschen, dabei lösten sich die dunkel gefärbten Verunreinigungen. Je 20 gr des gut abgesaugten Rohproduktes werden dann in 100—120 cm^3 Alkohol suspendiert, zum Sieden erhitzt und unter Umschwenken des Kolbeninhalts mit 12—15 cm^3 konzentrierter Salzsäure versetzt. Es tritt sofort Lösung ein und gleich darauf erstarrt die ganze Masse zu einem Brei des Chlorhydrats. Wird die letzte Operation mit der doppelten Menge Alkohol ausgeführt, so kristallisiert das Chlorhydrat beim Stehen in langen rotorangen Nadeln. Man kühlt ab, filtriert und wäscht etwas mit salzsäurehaltigem Alkohol. Das scharf abgesaugte Salz wird in siedendem Alkohol gelöst und nochmals durch Zusatz von rauchender reiner Salzsäure zur Abscheidung gebracht. Dies so gereinigte Salz wird schliesslich in Ammoniak gelöst und heiss mit Essigsäure gefällt, wobei das Resorcinbenzeïn als orangegelbe Flocken sich ausscheidet und bald darauf sich in eine orangerote halbkristallinische Form umlagert. Die erste Form entspricht vielleicht dem Hydroxyd der Konstitution des Salzes, das sich unter Wasserabspaltung in die der Base umlagert, entsprechend folgender Gleichung:



Der Niederschlag wird abgesaugt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet; falls man analysenreines Material haben will, so kristallisiert man dasselbe aus einem siedenden Gemisch von Alkohol und Benzol oder aus heissem Nitrobenzol um.

Die Reinheit des Produktes wird daran erkannt, dass seine alkoholische Suspension auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure rein goldgelb wird und strohgelbe Kristalle mit schwach rotbläulichem Reflex des Chlorhydrates ausscheidet. Sind letztere rötlich oder bläunlich gefärbt, so ist das Produkt nicht völlig rein.

Die Base aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol kristallisiert, bildet schöne chromrote Kristalle in Form von Nadeln, welche bei 333° ziemlich scharf schmelzen. Die konzentrierten alkalischen Lösungen sind orangerot, reflektieren blau und fluorescieren fast nicht; die verdünnteren Lösungen sind in dicker Schicht bei durchfallendem Licht gelborange, in dünner Schicht rosarot und fluorescieren stark grün, ähnlich wie Fluoresceïn, aber etwas schwächer.

Zur Analyse wurden die zerriebenen Kristalle bei 140° getrocknet, und die gefundenen Zahlen stimmen für die oben angeführte Formel.

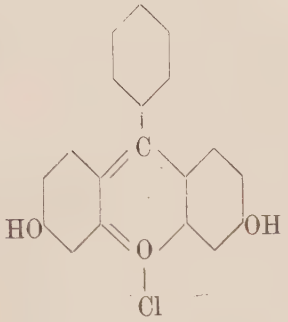
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,153 gr Substanz lieferten 0,4435 gr CO_2 und 0,0549 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C: 79,16 %	C: 79,00 %
H: 4,16 %	H: 4,01 %

Wird die gereinigte Base in Alkohol heiss suspendiert und mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so geht zunächst alles in Lösung und bald darauf scheidet sich das Chlorhydrat in Form orangegelber Nädelchen aus. Nach dem Erkalten wurden sie abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Alkohol nachgewaschen und zur Analyse bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. In Wasser löst sich das

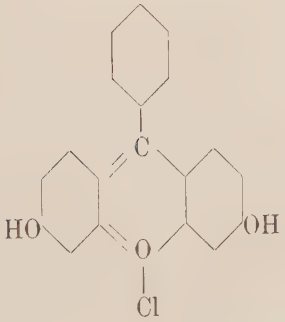
Salz nur sehr wenig unter vollständiger Hydrolyse, in 12—15 % Salzsäure löst es sich etwas mehr beim Erwärmen und kristallisiert beim Erkalten in Form von orangen Nadeln aus.



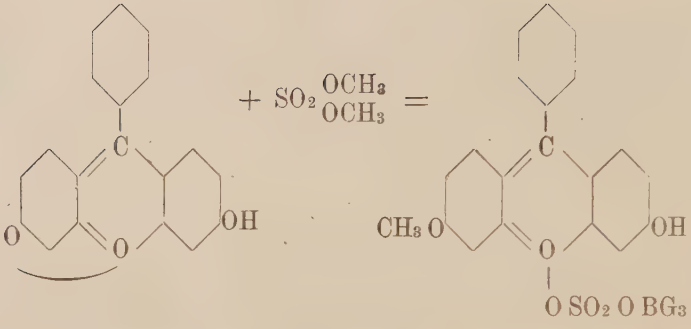
Chlorbestimmung.

0,3447 gr Salz lieferten 0,1505 Ag. Cl.

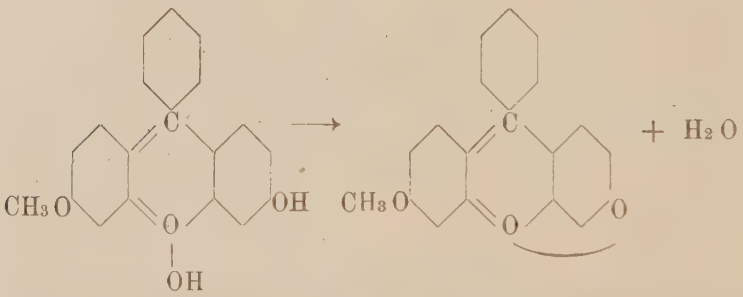
Berechnet: 10,9 %. Gefunden: 11,0 %.



Lässt man auf Resorcin-Benzeïn Dimethylsulfat einwirken, so reagiert es entsprechend folgender Gleichung-



Durch Zusatz von Ammoniak oder Alkalien zum entsprechenden Salz der Methylschwefelsäure wird die Base völlig in Freiheit gesetzt, verwandelt sich aber dabei spontan in das zugehörige Phenolbetaïn, : das 3-Methoxy--phenyl-Fluorón.



Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden 20 gr trockenes, nach früher beschriebenem Verfahren gereinigtes Resorcinbenzeïn in einem Glaskolben mit 100 gr frisch destilliertem Nitrobenzol kurze Zeit, zur Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit zum Sieden erhitzt, dann auf 150—180 ° abgekühlt und nun auf einmal unter Umschwenken des Kolbens mit 10 gr ebentalls frisch destilliertem Dimethylsulfat versetzt. Das Resorcinbenzeïn geht dabei rasch in Lösung und der Kolbeninhalt nimmt eine heller gelbe Farbe an. Man lässt erkalten, bringt das Ganze in einen Destillierkolben, setzt 70—100 cm ³ Methylalkohol

und 1—2 cm³ konzentrierter Salzsäure hinzu und destilliert das Nitrobenzol und den Alkohol mit Wasserdampf ab. Der gelbrote Auszug wird warm vom Rückstand abfiltriert, dieser mit etwas Methylalkohol und Salzsäure in Lösung gebracht und nochmals mit Wasserdampf zur Entfernung des Alkohols behandelt. Die beiden wässerigen klaren gelbroten Extrakte werden vereinigt, worauf bisweilen schon beim Erkalten sich orange Kristalle des Salzes ausscheiden; man salzt vollständig mit festem Kochsalz aus. Das ausgeschiedene kristallinische Salz besteht der Hauptsache nach aus dem Chlorid des 3-oxy-6-methoxy-9-phenyl-xantylium; ausserdem ist etwas unangegriffenes Resorcinbenzeïnsalz und bisweilen das weiter unten beschriebene Dimethoxylsalz vorhanden. Zur Trennung wurde das abgesaugte und mit Kochsalzlösung gewaschene Gemisch der Salze mit 800 cm³ Wasser zum Sieden erhitzt. Hierbei tritt Hydrolyse des Resorcinbenzeïnsalzes und teilweise auch des Salzes seines Methylderivates ein, indem die beiden Basen als gelbroter Niederschlag sich ausscheiden, während die Dimethylverbindung gemischt mit Monomethylderivat als Salz gelöst bleiben. Man filtriert, salzt mit festem Kochsalz wiederum das Filtrat aus und behandelt das ausgeschiedene Salz, fast ausschliesslich nur aus dem Gemisch beider Salze bestehend, mit viel Wasser, wobei das Monomethylderivat durch Hydrolyse sich wiederum ausscheidet. Mit der klaren Salzlösung wird die letztbeschriebene Operation nochmals ausgeführt, wobei das Monoderivat sich fast völlig ausscheidet und in der Lösung nur die Dimethylverbindung bleibt, welche ausgesalzen wird. Die vereinigten, durch Hydrolyse entstandenen Niederschläge von Monomethylderivat und Resorcin-Benzeïn wurden jetzt mit lauwarmem wässerigen Ammoniak oder auch Natriumcarbonatlösung so lange digeriert, bis alles Resorcinbenzeïn in Lösung geht. Der ungelöste Rückstand wird abgesaugt, mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und

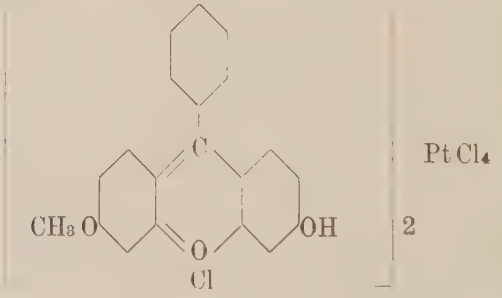
schliesslich aus heissem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so das der Monomethylesterbase entsprechende Phenolbetaïn in Form prächtig chromroter Nadelbüschel oder, wenn aus Methylalkohol umkristallisiert, in Form von Würfeln und Octaedern, vom Schp. 202°. Die Verbindung ist in Wasser und Laugen fast völlig unlöslich; in überschüssiger verdünnter Mineralsäure besonders in der Hitze, löst es sich leicht unter Bildung der orangegelben Salze. Die Verbindung ist stärker basisch als das Resorcinbenzeïn. Die Ausbeute beträgt 40—70 % vom Gewicht des angewandten Resorcinbenzeïn. In Alkohol, Benzol ist der Körper leicht löslich. Zur Analyse wurde die Base bei 110° getrocknet.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1161 gr Substanz lieferten 0,3390 CO_2 und 0,0487 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C: 79,47 %	C: 79,63 %
H: 4,70 %	H: 4,69 %

Die konzentrierte heisse Lösung der Base in verdünnter Salzsäure scheidet beim Erkalten das Chlorhydrat in Form rotgelber Prismen mit blauem Reflex aus. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes liefert mit Kaliumbichromat ein schwer lösliches Doppelsalz. Versetzt man die Lösung mit Platinchlorwasserstoff, so scheidet sich sofort ein orangeroter halbkristallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.



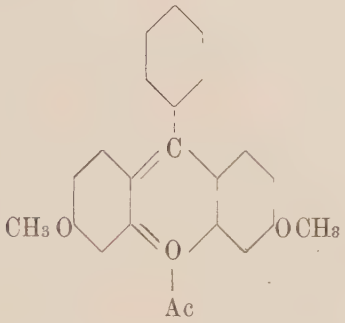
Platinbestimmung.

0,2086 gr Substanz lieferten 0,0402 Platin.

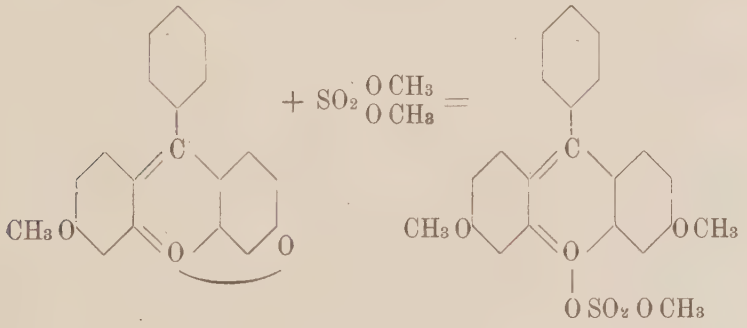
Berechnet: Pt - 19,24 % Gefunden: 19,27 %.

Englische Schwefelsäure löst die Kristalle mit goldgelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz, Eiszusatz bewirkt keine Farbenänderung.

Salze des 3.6Dimenthoxyl-9-phenyl-xanthylium.



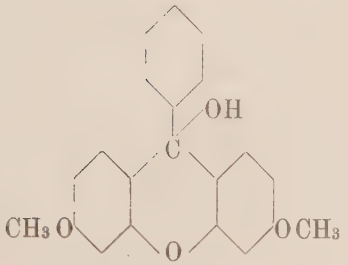
Wenn man auf das, nach oben beschriebener Art dargestellte Monomethylderixat ein mol. Dimethylsulfat einwirken lässt, so erhält man entsprechend folgender Gleichung:



das methylschwefelsaure Salz des 3.6 Dimethoxyl-9 phenylxanthylium. Durch Ammoniak oder Alkalien wird die Base in Freiheit gesetzt, die mit Alkoholen leicht Alkoholate zu bilden im Stande ist.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 10 gr Phenolbetaïn in 50 cm^3 Nitrobenzol heiss gelöst, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen auf 170—150° mit einmal unter Umschwenken 5 gr frisch destilliertes Dimethylsulfat zugesetzt. Die orange Farbe der Flüssigkeit schlägt rasch in gelb um. Nach einigem Stehen wurde die Lösung mit 100 cm^3 Methylalkohol verdünnt, in einen Destilierkolben gebracht und mit Wasserdampf zur Entfernung des Nitrobenzols und Alkohols behandelt. Der goldgelbe wässerige Auszug des methylschwefelsauren Salzes wurde nach dem Filtrieren mit festem Kochsalz ausgesalzen, filtriert, mit Kochsalzlösung gewaschen und mit 800 cm^3 Wasser aufgekocht, dabei fällt durch Hydrolyse etwas unangegriffenes Phenolbetaïn aus. Alsdann wurde das Filtrat ausgesalzen, das ausgeschiedene Salz mit dem Rest des Dimethylderivats, herrührend von der Darstellung des Monomethoxyl-Derivats, vereinigt und wiederum mit viel Wasser aufgekocht, wobei nur geringe Spuren des Monomethoxylderivats sich ausschieden. Die klare Lösung wurde mit verdünnter Sodalösung versetzt, wobei sich die Base als schwach gelb gefärbte Flocken ausschied. Der Niederschlag wurde behufs Reinigung aus heissem Alkohol umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man das Carbinol als Aethylaether in Form farbloser langer Nädelchen, die bei 158° schmelzen. Kristallisiert man das Carbinol in Methylalkohol um, so erhält man den entsprechenden Methylaether in Form von dicken Octaedern, die bei 112° schmelzen. Die Ausbeute beträgt zirka 50—70 % vom Gewicht des angewandten Phenolbetaïns.

Der Carbinolbase kommt also folgende Konstitutionsformel zu:



Zur Analyse wurde der Methylaether bei 100° getrocknet.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1413 Substanz lieferten 0,3920 CO_2 und 0,0717 H_2O.

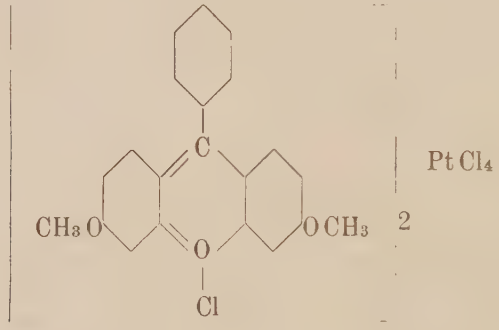
Berechnet:	Gefunden:
C - 75,86 %	C - 75,66 %
H - 5,74 %	H - 5,67 %

Erhitzt man das Methylat mit alkoholischer Salzsäure, so erhält man das Chorid des 3.6 Methoxyl-9-phenyl-xanthylium, welches nach dem Abdestillieren des Alkohols in Form von gelben bis orangen, etwas blau reflektierenden Prismen oder Plättchen, auskristallisiert. In Wasser ist dieses Salz spielend leicht mit rein goldgelber Farbe und starker grüner Fluorescenz klar löslich, dennoch ist es in allerdings sehr geringem Betrage hydrolysiert, da Aether der wässerigen Lösung etwas farbloses Carbinol entzieht, was durch Zusatz von Spuren verdünnter Salzsäure verhindert wird. In Alkohol und Methylalkohol zerfliesst das Chlorid zu einer orangegelben dicken Flüssigkeit, aus welcher es durch Aether fast völlig als gelbes, flimmerndes Kristallpulver ausgeschieden wird.

Das Chlorid und Nitrat können aus den nicht zu verdünnten Lösungen durch festes Chlornatrium oder Natriumnitrat leicht, fast völlig ausgesalzen werden. Stark verdünnte wässerige oder alkoholische Lösungen fluorescieren deutlich hellgrün. Das Bichromat fällt aus nicht zu sehr verdünnten Lösungen in gelborangen Nadeln aus, das Jod id

unter denselben Bedingungen als orangegelbe Körnchen, das Golddoppelsalz als kanariengelbes Pulver. Das Chlorplatinat fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wässerigen Lösung des Chlorids in Gestalt kanariengelber Flocken aus, die sich nach einigen Minuten unter der Flüssigkeit in ein schweres sandiges orangegelbes in kaltem Wasser fast unlösliches Kristallpulver verwandeln.

Das Pulver wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.



Kohlenwasserstoff-Platinbestimmung.

0,2033 gr Substanz lieferten 0,0385 Platin 0,3622 CO_2 und 0,0653 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C - 48,37 %	C - 48,54 %
H - 3,26 %	H - 3,51 %
Pt - 18,73 %	Pt - 18,90 %

Das Chlorid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe und deutlich hellgrüner Fluorescenz. Eiszusatz bewirkt keine Farbenänderung, Alkalien, Ammoniak und Carbonate im Ueberschuss fällen nach einigen Augenblicken die Carbinolbase in weissen Flocken aus, die sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform lösen; aus Alkoholen umkristallisiert erhält man, wie schon früher erwähnt, die entsprechenden Alkoholate.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. F. Kehrmann wurde von mir unter Mitwirkung von Herrn Scheunert die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Fluoresceïn und Fluoresceïnester der Untersuchung unterworfen. Die Resultate, die ich vorläufig erhielt, sind in den Berichten der deutschen Chemischen Gesellschaft J. 1909, Heft 5, Seite 870 veröffentlicht, die weitere Untersuchung habe ich Herrn Scheunert überlassen.

Anhang.

Bei der Kondensation von Benzotrichlorid mit Resorcin entstehen ohne Zweifel ausser dem Resorcinbenzeïn noch andere Nebenprodukte, wie das schon aus den tief dunkel gefärbten alkoholischen Mutterlaugen hervorgeht; in der Tat ist es mir auch gelungen, einen Körper aus den Mutterlaugen in kristallisiertem Zustande zu isolieren. Die sämtlichen alkoholischen Mutterlaugen liess ich in einer Porzellanschale stehen. Nach zirka 6—8 Wochen schieden sich eine ziemliche Menge öliger Krusten ab, und die Lösung nahm eine hellorange Farbe an, ich filtrierte diese Lösung, nahm eine andere Schale und liess wieder stehen. Diese ausgeschiedenen öligen Krusten lösten sich teilweise in Ammoniak und erwiesen sich als Resorcinbenzeïn, der andere Teil löste sich auch ziemlich schwierig in Alkalien, aber die Körper in kristallisiertem Zustande zu erhalten, ist mir nicht gelungen. Die hellorange Mutterlauge schied nach längerem Stehen orange gefärbte kristallinische Krusten aus, und am Ende als die Hauptmenge des Alkohols verdunstet war, hellgelbe Flocken. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, und trocken mit siedendem Benzol behandelt, wobei der grösste Teil in Lösung ging und ein dunkel gefärbtes Harz, das der Haupt-

sache nach Resorcinbenzeïn war, als Rückstand zurückblieb. Nach dem Abdestilieren der Hauptmenge des Benzols schieden sich beim Erkalten lange schwach gelb-orange vom Resorcin-Benzeïn angefärbte Nadeln aus. Zwecks Reinigung wurden 5 gr dieses Körpers in 1 Liter-Kolben in 50 cm^3 Alkohol gelöst, mit 600—700 cm^3 siedendem Wasser versetzt und $1^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt, wobei sich auf der Oberfläche geringe Mengen öliger, dunkel gefärbter Tropfen sammelten. Nach dem Abkühlen der filtrierten schwach gelblich gefärbten Lösung scheiden sich fast farblose centimeterlange Kristalle in Form von Nadeln aus. Die erstarrten Oeltropfen wurden noch zweimal mit je 200 cm^3 Wasser ausgekocht und die klaren Filtrate vereinigt, welche auch etwas von den farblosen Nadeln ausschieden. Die Kristalle wurden nochmals in zirka 800 cm^3 Wasser mit etwas Knochenkohle aufgekocht, filtriert und beim Erkalten kristallisierten farblose Nadeln, die den Schp. 144—145° besitzen. In kaltem Wasser sind sie fast unlöslich, spielend leicht in Ammoniak, Alkalien und Carbonaten. Durch Säuren werden sie wieder ausgeschieden: sie sind ebenfalls leicht löslich in Alkohol und schwerer in Benzol. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist fast farblos. Beim schwachen Erhitzen auf 80—100° tritt keine Veränderung ein, Eiszusatz bewirkt eine Ausscheidung weisser Flocken.

Dem Verhalten nach und wie der Schmelzpunkt und Analysenzahlen zeigen, wird das wohl Dioxybenzophenon[1]) sein, indem es sich entsprechend folgender Gleichung bilden konnte:

$$C_6H_5CCl_3 + C_6H_4(OH)_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ C_6H_3(OH)_2 \end{matrix} + HCl$$

[1]) B. B. 27, 1997.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ C_6H_3(OH)_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_3(OH)_2 \end{array} + 2HCl$$

Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

I. 0,2186 gr Substanz lieferten 0,5838 CO_2 und 0,0978 H_2O
II. 0,1960 gr „ „ 0,5231 CO_2 „ 0,0828 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
C - 72,89 %	I. C - 72,83 %	II. 72,78 %
H - 4,67 %	H - 5,01 %	4,72 %

Zusammenstellung der Resultate.

Die Resultate obiger Untersuchung lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen:

1. m-Amidophenol kondensiert sich mit Formaldehyd unter Bildung eines komplizierten Körpers von unbekannter Konstitution, welcher sich nicht durch Ringschliessung und nachherige Oxydation in ein Pyroninderivat verwandeln lässt. Wird die Kondensation mit Acetyl m-amidophenol vorgenommen, so erhält man nur Spuren von Pyroninfarbstoff.

2. Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Acetyl m-amidophenol erhält man Acetyl-amino-phenyl-Fluoron vom Schp. 360° und Diacetyl-pheno-rosamin, dessen Aethylaether bei 240° schmilzt, welches durch Verseifen mit Mineralsäuren in das einfachste Rosamin übergeht. Alle diese Verbindungen liefern mit Säuren beständige Salze.

Curriculum vitae.

Ich Otto, Richard, Louis Dengler, evangelischer Konfession, bin am 23. Mai 1886 zu Klinzy, Russland, als Sohn des Kaufmanns Emil Dengler und dessen Ehefrau Magdalene geb. Wiedemann geboren. Die Anfangsbildung genoss ich unter der Leitung des Hauslehrers. Im Jahre 1897 bestand ich die Prüfung in die Oberrealschule zu Nowosybkoff, wo ich mein Studium 8 Jahre lang fortsetzte, und nach Absolvierung der Realschule die Prüfung ins Polytechnikum zu Kieff bestand. Doch die politischen Verhältnisse zwangen mich, bald darauf das Studium im Auslande fortzusetzen. Ich besuchte die höhere Schule für Chemie zu Mülhausen im Elsass und erwarb nach dreijährigem Studium das Diplom. Alsdann arbeitete ich als Volontär bei den Farbwerken Fr. Bayer in Elberfeld. Im Oktober 1908 wurde ich bei Herrn Prof. Fr. Kehrmann als Assistent angestellt und setzte die schon im Dezember 1907 begonnene Arbeit „Beiträge zur Oxoniumtheorie der Pyronine und verwandter Farbstoffe“ fort. Zwei Semester war ich an der Universität Basel immatrikuliert und zur Zeit bin ich als Chemiker bei der Manufaktur J. K. Marakuscheff in Iwanowo-Wosnesensk angestellt.